

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 579 604

②1 N° d'enregistrement national :

86 04268

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 J 3/24; A 61 L 9/01, 9/12; C 10 M 111/04,
173/02 // (C 10 M 111/04, 105:20, 105:56), (C 10 M
107/26) (C 10 M 173/02, 105:20, 105:56).

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25 mars 1986.

③0 Priorité : JP, 27 mars 1985, n° 62 690/85; 6 juillet
1985, n° 149 015/85; 11 novembre 1985, n° 252
488/85.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 3 octobre 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : HOECHST GOSEI KABUS-
HIKI KAISHA. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Wataru Shimokawa et Katuaki Fukumori.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Procédé pour préparer un gel aqueux, le gel ainsi obtenu et son utilisation en tant que support pour un parfum ou un désodorisant et en tant que lubrifiant.

⑤7 Procédé de préparation d'un gel aqueux et utilisation du
gel obtenu en tant que support pour un parfum ou désodori-
sant ou en tant que lubrifiant pour le travail des métaux.

On prépare le gel aqueux en mélangeant un composé à haut
poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau, un agent
réticulant et de l'eau.

Le procédé selon l'invention donne des gels possédant une
excellente transparence, une forte résistance à l'exsudation
d'eau, qu'on peut préparer par simple mélange à température
ambiante.

FR 2 579 604 - A1

D

La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer à température ambiante un gel aqueux possédant une excellente transparence et qui retient l'eau à basse température comme à température élevée.

5 Elle comprend également le gel aqueux obtenu par ce procédé et son utilisation en tant que support pour un parfum ou désodorisant qu'on peut placer à l'intérieur de locaux ou de véhicules et qui donne alors des effets de longue durée.

10 Elle comprend également l'utilisation du gel aqueux en tant que lubrifiant pour le traitement des métaux par laminage, étirage ou découpage à chaud ou à froid, ainsi qu'un procédé particulier pour la mise en oeuvre de cette utilisation.

15 On sait qu'on peut obtenir un gel aqueux en ajoutant quelques pourcents en poids de gélose à de l'eau et en dissolvant à chaud puis en refroidissant. On peut également obtenir des gels aqueux en opérant de la même manière mais avec de la gélatine, de l'acide alginique, du carragheenanane ou une substance analogue à la place de la gélose.

20 Toutefois, pour leur préparation, ces gels de substances naturelles exigent une dissolution à chaud. D'autre part, les gels obtenus sont fragiles et peu résistants et leur transparence est insuffisante. En outre, la gélatine a une odeur de colle. On peut également obtenir un gel aqueux en ajoutant de l'acide borique ou du borax à une solution aqueuse d'alcool
25 polyvinylique mais on obtient alors un gel peu résistant et qui laisse exsuder de l'eau (on dira ci-après qu'il y a "séparation d'un sérum") lors d'une congélation-décongélation, d'une conservation prolongée à haute température ou de congélations et réchauf-
fages répétés. D'autre part, on constate fréquemment des gélifi-
30 cations partielles qui s'opposent à l'obtention d'un gel uniforme.

La présente invention concerne en premier lieu un procédé de préparation d'un gel aqueux remédiant aux inconvénients décrits ci-dessus.

35 D'autre part, on connaît des gels aqueux qui contiennent des parfums ; on les obtient en dispersant un parfum dans un gel aqueux de type classique tel qu'un gel de carragheenanane,

un gel de gélose ou un gel analogue. Toutefois, ces gels aqueux parfumés ont les inconvénients suivants :

(1) on gélifie la composition en dissolvant le parfum dans la solution aqueuse à une température de 60 à 80°C et en refroidissant à température ambiante. Par conséquent, on risque de dégrader les parfums qui résistent mal à la chaleur.

(2) le gel aqueux utilisé comme support a une mauvaise transparence.

(3) aux températures supérieures à 50°C environ, on constate un phénomène de redissolution ou de séparation de sérum.

(4) à basse température, on constate une diminution de la résistance mécanique du gel ou une séparation de sérum.

En conséquence, l'invention a encore pour objet un gel aqueux contenant un parfum ou un désodorisant qui remédie aux inconvénients décrits ci-dessus, et qui se caractérise en ce que le gel aqueux servant de véhicule au parfum ou au désodorisant est un gel aqueux tel que défini ci-dessus.

En outre, on utilise couramment comme lubrifiants pour le travail des métaux un mélange de graphite et d'une huile, d'un savon métallique ou d'une substance analogue contenant en outre, afin d'améliorer l'adhérence du lubrifiant, un polymère, par exemple une résine synthétique en émulsion. Une tôle d'acier qui doit être travaillée est revêtue du lubrifiant et séchée avec formation d'une pellicule de l'agent lubrifiant. Un agent lubrifiant contenant une émulsion de résine synthétique exige un certain temps pour son séchage.

Lorsque, afin d'écourter la durée de séchage, on sèche à haute température, il se produit des formations de mousse qui s'opposent à l'obtention d'une pellicule uniforme. Par contre, lorsqu'on sèche à basse température, il faut une longue durée de séchage ce qui constitue un inconvénient pratique évident.

L'invention concerne donc encore, à titre de produit industriel nouveau, un lubrifiant pour le travail des métaux, remédiant aux inconvénients décrits ci-dessus, et qu'on obtient à partir du gel aqueux défini ci-dessus. L'invention comprend également un procédé particulier pour l'utilisation de ce type de lubrifiant.

La demanderesse a procédé à des études approfondies en vue d'obtenir des gels aqueux qui ne présentent pas les inconvénients décrits ci-dessus. A la suite de ces recherches, la demanderesse a trouvé que des solutions aqueuses variées de composés à haut poids moléculaire acéto-acétylés solubles dans l'eau gélifiaient rapidement sous l'action d'un agent réticulant particulier à température ambiante avec formation d'un gel aqueux transparent. Cette découverte est à la base de la présente invention.

Ainsi donc, l'invention concerne en premier lieu un procédé de préparation d'un gel aqueux qui se caractérise en ce que l'on mélange un composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau, un agent réticulant et de l'eau, formant ainsi une structure de réseau réticulé entre les composés à haut poids moléculaire, sous la forme physique de gel aqueux possédant d'excellentes propriétés et qu'on peut donc préparer dans une opération extrêmement simple, à savoir par mélange à température ambiante.

La demanderesse a également découvert qu'on pouvait remédier aux inconvénients des gels aqueux classiques contenant un parfum ou un désodorisant en exploitant le procédé de préparation d'un gel aqueux selon l'invention. Ainsi donc, et conformément à l'invention, on obtient un gel aqueux contenant du parfum ou un désodorisant en mélangeant un composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau, spécialement de l'alcool polyvinylique acéto-acétylé, un agent réticulant et de l'eau, formant ainsi une structure de réseau réticulé entre les composés à haut poids moléculaire, à l'état de gel aqueux contenant un parfum ou désodorisant. Le gel aqueux selon l'invention a une excellente transparence, il ne laisse pas séparer de sérum, il a une odeur fraîche et d'autres qualités analogues. En outre, on peut remédier à une répartition non uniforme du parfum ou du désodorisant en introduisant des alcools solubles dans l'eau dans le gel aqueux.

La demanderesse a encore trouvé qu'on pouvait remédier aux inconvénients des lubrifiants classiques pour le travail des métaux par exploitation du procédé de préparation d'un gel aqueux selon l'invention.

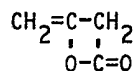
Par suite, et conformément à l'invention, on a trouvé un lubrifiant pour le travail des métaux, lubrifiant qui consiste en une solution aqueuse d'un composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé, spécialement de l'alcool polyvinylique acéto-acétylé, à laquelle on peut ajouter lorsque c'est nécessaire un agent lubrifiant solide, et une solution aqueuse d'un agent réticulant.

Conformément à l'invention, pour utiliser le lubrifiant qu'on vient de définir, on applique à la surface du métal à travailler ou à la surface d'un outil pour le travail du métal une solution aqueuse du composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé ou une solution aqueuse de l'agent réticulant, et sur l'autre surface, on applique l'autre solution, ou bien on applique les deux solutions en les mélangeant sur la surface, formant ainsi une pellicule de gel lubrifiant.

On décrira d'abord le procédé de préparation d'un gel aqueux puis le gel aqueux contenant du parfum ou du désodorisant qu'on obtient en exploitant le procédé de préparation d'un gel aqueux selon l'invention, et finalement le lubrifiant pour le travail des métaux obtenu par exploitation du procédé de préparation d'un gel aqueux selon l'invention, avec son mode d'utilisation.

Parmi les composés à haut poids moléculaire solubles dans l'eau qu'on utilise dans l'invention, on peut citer par exemple l'alcool polyvinylique, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, une carboxyméthylcellulose, l'amidon ou une substance analogue. Pour la préparation d'un gel aqueux selon l'invention, on utilise un composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau. Les composés acéto-acétylés peuvent être utilisés isolément ou en mélange entre eux.

Pour acéto-acétyler le composé à haut poids moléculaire, par exemple dans le cas où ce composé à haut poids moléculaire est l'alcool polyvinylique, on peut observer le mode opératoire suivant : on disperse de l'alcool polyvinylique dans l'acide acétique et on ajoute à la dispersion le dicétène de formule :

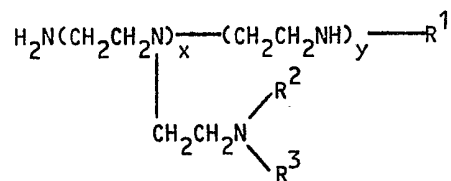


On peut également dissoudre l'alcool polyvinylique dans un solvant tel que le diméthylformamide ou le dioxane puis
 5 ajouter du dicétène à la solution ; on peut encore faire entrer directement en contact avec l'alcool polyvinylique du dicétène gazeux ou liquide.

Le composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau est à un taux d'acéto-acétylation de 1 à 15 mol%,
 10 de préférence de 2 à 12 mol%. A un taux d'acéto-acétylation inférieur à 1 mol%, il est difficile d'obtenir un gel aqueux parce que la réaction de réticulation nécessaire est difficile à réaliser. D'autre part, lorsque le taux d'acéto-acétylation est supérieur à 15 mol%,
 15 il est difficile d'obtenir, selon la nature du composé de départ, un composé à haut poids moléculaire bien soluble dans l'eau.

Parmi les agents réticulants qu'on peut utiliser dans l'invention, on citera par exemple des composés contenant des groupes amino, des composés contenant des groupes aldéhydes, des
 20 composés contenant des groupes hydrazino, des composés contenant des groupes époxy, des composés contenant des groupes méthylols et un alcoolate ou un chélate d'un métal tel que le titane, le zirconium ou l'aluminium. Ces agents réticulants peuvent être
 utilisés isolément ou en mélange entre eux.

Conformément à l'invention, parmi les agents
 25 réticulants contenant des groupes amino, on utilise de préférence une polyéthylène imine répondant à la formule :



30

dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 , ayant des significations identiques ou différentes, représentent chacun H ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ et x et y, ayant des valeurs identiques ou différentes, représentent chacun un nombre, la polyéthylène imine ayant un poids moléculaire de

100 à 100 000 ; une polyamine à chaîne aliphatique comme la diéthylènetriamine ou la triéthylènetétramine ; une polyamine aliphatique cyclique comme la menthènediamine ou l'isophoronediamine et leurs dérivés ou produits de modification ; une polyamine
5 aromatique comme la m-phénylènediamine ou la diaminodiphénylsulfone et leurs produits de modification ; une polyamidoamine aliphatique ou encore un aminosilane comme le N- β (aminoéthyl) γ -aminopropyltriméthoxysilane ou le γ -aminopropyltriméthoxysilane.

Conformément à l'invention, lorsqu'on utilise
10 un agent réticulant contenant un groupe aldéhyde, il s'agit par exemple d'un monoaldéhyde comme le formaldéhyde, l'aldéhyde acétique, l'aldéhyde propionique, l'aldéhyde crotonique, le benzaldéhyde ou le formamide ; un dialdéhyde comme le glyoxal, le dialdéhyde malonique, le dialdéhyde glutarique et le dialdéhyde téréphtalique ;
15 ou encore d'une résine acrylique copolymérisée avec l'acroléine. Parmi ces composés, on préfère le glyoxal et l'aldéhyde glutarique.

Conformément à l'invention, on utilise de préférence en tant qu'agents réticulants contenant des groupes hydrazino des composés qui contiennent deux groupes hydrazino ou plus. On citera
20 par exemple un dihydrazide, un sel organique tel qu'un dihydrazide de l'acide formique, de l'acide oxalique ou d'un acide analogue ; un dihydrazide monosubstitué dont le substituant est par exemple un groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle ou allyle ; un dihydrazide disubstitué asymétrique, par exemple le 1,1-diméthyl-, le 1,1-diéthyl-
25 ou le 4-n-butyl-méthyl-hydrazide ; un dihydrazide disubstitué symétrique, par exemple le 1,2-diméthyl-, le 1,2-diéthyl- ou le 1,2-diisopropyl-hydrazide. Parmi les hydrazides préférés, on citera par exemple le carbohydrazide, le dihydrazide oxalique, le dihydrazide malonique, le dihydrazide succinique, le dihydrazide adipique, le
30 dihydrazide sébacique, le dihydrazide dodécane-dioïque, le dihydrazide isophtalique, le dihydrazide téréphtalique, le dihydrazide glycolique, un hydrazide d'acide polyacrylique ou une substance analogue.

Conformément à l'invention, on utilise de préférence en tant qu'agents réticulants des composés contenant deux groupes
35 époxy ou plus. Parmi ces composés époxydés, on citera par exemple l'éther glycidylique de l'éthylèneglycol, l'éther glycidylique du

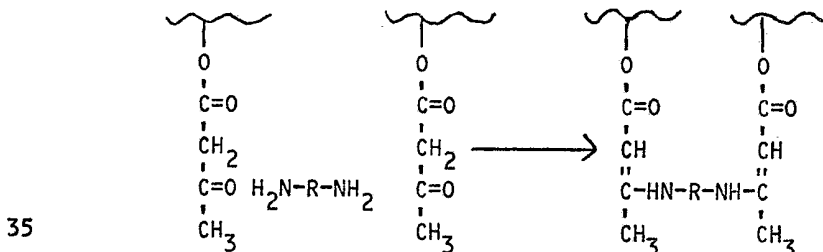
polyéthylèneglycol, l'ether glycidylique du propylèneglycol, l'ether glycidylique du polypropylèneglycol, l'ether glycidylique du glycol néopentylique, l'ether glycidylique du glycérol, l'ether glycidylique du triméthylolpropane, l'ether glycidylique du penta-
 5 érythritol, l'ether glycidylique du diglycérol, l'ether glycidylique du sorbitol, une résine époxydique bisphénol-A/épichlorhydrine ou une substance analogue.

Conformément à l'invention, on utilise de préférence en tant qu'agent réticulant contenant un groupe méthylol un condensat
 10 initial de résine d'urée ou un condensat initial de résine de mélamine.

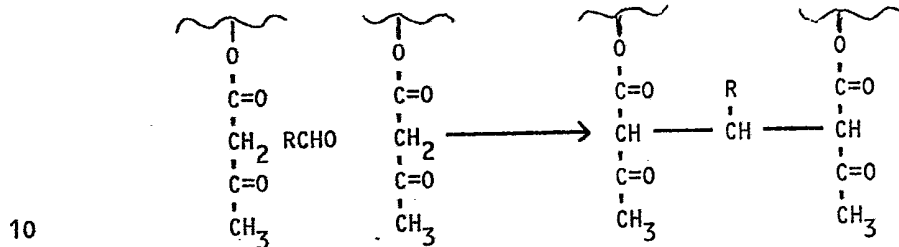
Conformément à l'invention, on peut utiliser en tant qu'agents réticulants des alcoolates métalliques, par exemple le titanate de tétraéthyle, le titanate de tétrapropyle, le titanate de tétrabutyle, le titanate de tétra-2-éthylhexyle, le zirconate
 15 de tétraéthyle, le zirconate de tétrapropyle, le zirconate de tétrabutyle, le zirconate de tétra-2-éthylhexyle, l'isopropylate d'aluminium, le diisopropylate de mono-sec-butoxy-aluminium, le sec-butylate d'aluminium ou un composé analogue.

Parmi les chélates métalliques qu'on peut utiliser
 20 avantageusement comme agent réticulant conformément à l'invention, on citera par exemple le lactate de titane, le titanate de diisopropoxy-bis-acétylacétone, le titanate de di-n-butoxy-bis(tri-éthanolamine), le titanate de tétraoctylglycol, le tétraacétylacétonate de zirconium, le diisopropylate-éthylacétoacétate d'alu-
 25 minium, le tris(éthylacétoacétate) d'aluminium ou un composé analogue.

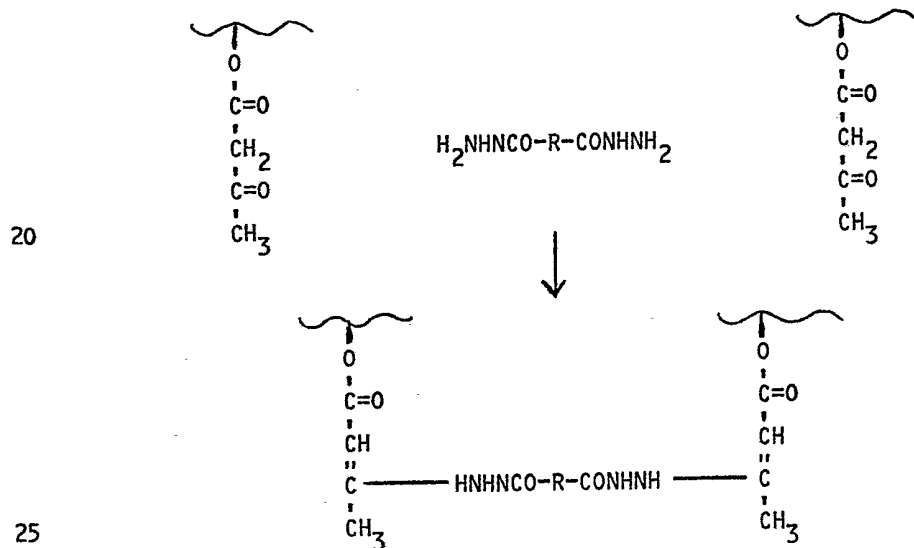
On pense que le composé à haut poids moléculaire soluble dans l'eau contenant un groupe acétoacétyle dans sa molécule et le composé contenant un groupe amino forment la structure réticulée ci-après par le mécanisme de réaction illustré, avec formation
 30 d'un gel qui retient l'eau :



On pense que le composé à haut poids moléculaire soluble dans l'eau contenant un groupe acéto-acétyle dans sa molécule et le composé contenant un groupe aldéhyde forment la structure réticulée suivante par le mécanisme de réaction illustré avec formation d'un gel qui retient l'eau :

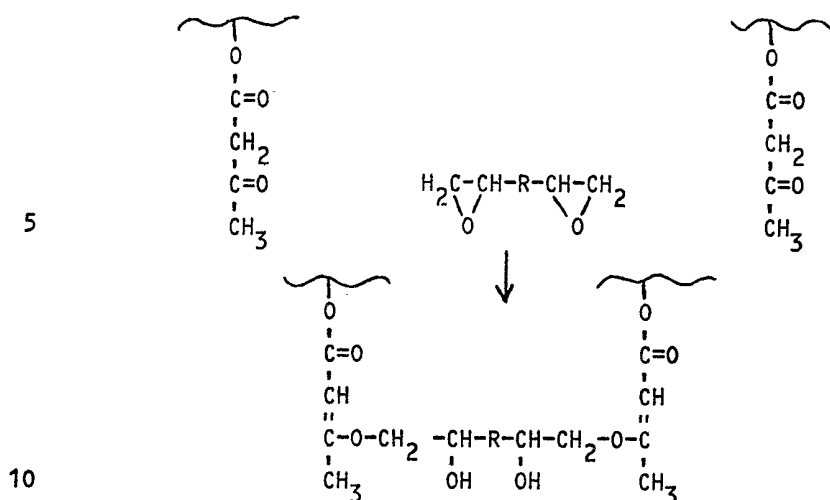


On pense que le composé à haut poids moléculaire soluble dans l'eau contenant un groupe acéto-acétyle dans sa molécule et le composé contenant un groupe hydrazino forment la structure réticulée suivante par le mécanisme de réaction illustré avec formation d'un gel qui retient l'eau :



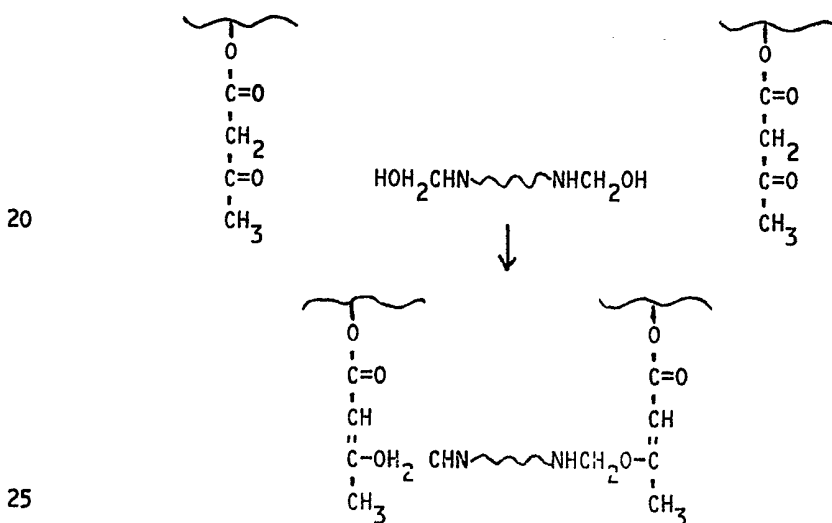
On pense que le composé à haut poids moléculaire soluble dans l'eau contenant un groupe acéto-acétyle dans sa molécule et le composé contenant un groupe époxy forment la structure réticulée suivante par le mécanisme de réaction illustré avec formation d'un gel qui retient l'eau :

30

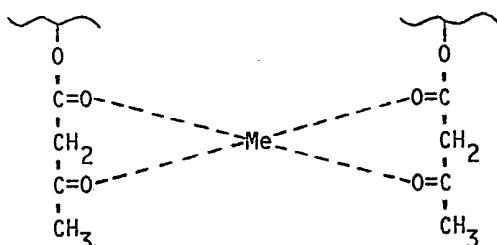


On pense que le composé à haut poids moléculaire soluble dans l'eau contenant un groupe acéto-acétyle dans sa molécule et le composé contenant un groupe méthylol forment la structure réticulée suivante par le mécanisme de réaction illustré, avec formation d'un gel qui retient l'eau :

15



On pense que le composé à haut poids moléculaire soluble dans l'eau et l'alcoolate métallique ou chélate métallique forment la structure réticulée suivante par le mécanisme de réaction illustré avec formation d'un gel qui retient l'eau :



5

Pour toutes ces gélifications, il est inutile de chauffer le mélange. La gélification se produit rapidement à température ambiante, donnant un gel aqueux transparent.

Le gel aqueux ainsi obtenu conformément à l'invention peut contenir des additifs usuels tels que des colorants, des absorbeurs de la lumière ultra-violette, des anti-oxydants, des additifs de réglage du pH et des additifs analogues lorsque c'est nécessaire.

La gélification peut se produire à température ambiante en une durée de 2 à 3 s. Naturellement, on peut agir sur la durée de gélification par le taux d'acéto-acétylés des composés à haut poids moléculaire acéto-acétylés, la nature de l'agent réticulant, les proportions relatives du composé à haut poids moléculaire et de l'agent réticulant, les concentrations des solutions aqueuses, le pH des solutions aqueuses et les facteurs analogues.

On peut former le gel aqueux en mélangeant le composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé à l'état pulvérulent et l'agent réticulant à l'état pulvérulent, en ajoutant de l'eau à la quantité voulue au mélange ou en dissolvant le mélange dans l'eau sous agitation. Ainsi donc, lorsque l'un ou l'autre des composants est en solution aqueuse, on peut obtenir le gel aqueux par simple agitation du mélange.

Ainsi donc, le chauffage nécessaire lorsqu'on utilise comme agent gélifiant de la gélose ou du carrageenane n'est plus nécessaire conformément à l'invention et il suffit d'agiter à température ambiante la solution aqueuse du mélange du composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé et de l'agent réticulant pour obtenir un gel aqueux inodore, résistant, élastique et transparent. Lors d'une congélation-décongélation, d'une conser-

35

vation à température élevée ou de congélations et réchauffages répétés, le gel aqueux selon l'invention ne libère pas d'eau.

On peut agir sur la dureté du gel aqueux par la nature de l'agent réticulant, les proportions relatives entre
5 l'agent réticulant et le composé à haut poids moléculaire, les concentrations des solutions aqueuses de l'agent réticulant et du composé à haut poids moléculaire ou le pH des solutions aqueuses.

Ainsi, on peut obtenir conformément à l'invention un gel aqueux mou capable de s'écouler aussi bien qu'un gel aqueux
10 dur, résistant et élastique. Par suite, le gel aqueux selon l'invention a des applications multiples, par exemple en tant qu'absorbants de choc, matière de base pour plâtre médical, matière isolante sonore, matière isolante thermique, milieu de culture, pour la rétention d'enzymes cellulaires entières, d'un
15 échantillon de produit alimentaire ou de boisson aux étalages et dans des applications analogues.

On décrira maintenant le gel aqueux contenant du parfum ou un désodorisant selon l'invention.

On prépare le gel aqueux contenant du parfum ou un désodorisant en introduisant un parfum ou un désodorisant dans
20 un gel aqueux préparé comme décrit ci-dessus.

Parmi les parfums utilisables, on citera des hydrocarbures monoterpéniques comme le limonène, le myrcène, le carène, l'ocimène, le pinène, le camphène, le terpinolène, le
25 tricytalène, le terpinène, le fenchène, le phellandrène, le sylvestrène ou le savin ; des hydrocarbures sesquiterpéniques comme le caryophyllène, le santalène, le thujopsène ou le cédrène ; des hydrocarbures diterpéniques comme l'abiétine ou le campholène ; des hydrocarbures aromatiques comme le p-cymène ou le styrène ;
30 des esters d'acide carboxylique comme l'acétate d'isoamyle, l'acétate de géranyle, l'acétate de citronellyle, l'acétate de linalyle, l'acétate de benzyle, le benzoate de benzyle, le salicylate de benzyle, le cinnamate de cinnamyle, l'undécylate d'isoamyle ou l'acétate de cédryle ; des alcools terpéniques comme le linalol,
35 le citronellol ou le terpinéol ; des aldéhydes terpéniques comme le citral et des substances analogues. On peut également utiliser

un produit désodorisant comme le dioxyde de chlore, le méthacrylate de lauryle, le crotonate de géranyle ou la chlorophylle.

Pour introduire le parfum dans le gel aqueux on peut par exemple opérer de la manière suivante : on dissout le
5 parfum dans une solution aqueuse d'agents tensio-actifs, on ajoute la solution aqueuse du composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé puis la solution aqueuse de l'agent réticulant ; on peut également mélanger simultanément les trois solutions aqueuses mentionnées ci-dessus. Pour la préparation d'un gel aqueux contenant
10 un parfum, on utilisera de préférence en tant que composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau de l'alcool polyvinylique acéto-acétylé. Parmi les agents tensio-actifs utilisables, on citera des agents tensio-actifs non ioniques comme les éthers alkyliques polyoxyéthylénés ; des agents tensio-actifs
15 anioniques comme les sels de sodium des sulfates des éthers alkyliques polyoxyéthylénés et les substances analogues. Ces agents tensio-actifs peuvent être utilisés isolément ou en mélange entre eux.

On peut préparer l'alcool polyvinylique acéto-acétylé à partir de l'alcool polyvinylique et du dicétène de la
20 manière habituelle. On utilise un alcool polyvinylique obtenu par hydrolyse de l'acétate de polyvinyle à un taux de polymérisation de 200 à 3 000 et un taux d'hydrolyse de 30 à 100 mol%. On utilise de préférence en tant que composés à haut poids moléculaire dans l'invention l'alcool polyvinylique, des dérivés de l'alcool poly-
25 vinylique ou un copolymère hydrolysé, soluble dans l'eau, de l'acétate de vinyle et d'un monomère copolymérisable avec celui-ci. L'alcool polyvinylique acéto-acétylé sera de préférence à un taux d'acéto-acétylation de 0,5 à 20 mol%. Lorsque le taux d'acéto-acétylation est inférieur à 0,5 mol%, il est difficile d'obtenir
30 un gel et lorsque le taux d'acéto-acétylation est supérieur à 20 mol%, le composé acéto-acétylé n'est plus soluble dans l'eau.

La concentration de la solution aqueuse du composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé utilisée pour la préparation du gel aqueux sera de préférence de 2 à 50 % en poids. Aux concen-
35 trations inférieures à 2 % en poids, la gélification est difficile et aux concentrations supérieures à 50 % en poids, même un composé

acéto-acétylé à bas degré de polymérisation ne peut pas être dissous dans l'eau.

L'agent réticulant est utilisé à l'état de solution aqueuse à une concentration de 1 à 50 % en poids. L'agent réticulant
5 utilisé pour la préparation du gel aqueux consiste en l'un des composés contenant des groupes amino, l'un des composés contenant des groupes hydrazino ou l'un des composés contenant des groupes époxy dont il a été question ci-dessus. Les agents réticulants sont utilisés isolément ou en mélange entre eux. La concentration
10 de l'agent réticulant dans le gel aqueux sera de préférence de 0,01 à 10 % en poids, sur les matières sèches. Aux concentrations inférieures à 0,01 % en poids, la gélification est difficile et aux concentrations supérieures à 10 % en poids, la gélification est trop rapide.

15 Le gel aqueux selon l'invention a les avantages suivants :

(1) On peut utiliser des parfums qui résistent mal à la chaleur puisque le gel aqueux selon l'invention peut être formé à température ambiante.

20 (2) On peut agir sur la durée de gélification dans des limites étendues par un choix approprié de l'agent réticulant.

(3) Le gel aqueux possède une excellente transparence, ce qui permet l'introduction de décors dans le gel, comme
25 de colorants.

(4) Il n'y a ni redissolution ni séparation de sérum à des températures d'environ 50 à 80°C.

(5) Il n'y a pas de modification de la dureté du gel ni de séparation de sérum aux basses températures.

30 (6) Il n'est pas nécessaire de placer le gel dans un récipient tel qu'un récipient de verre car il a une rigidité suffisante pour assurer son auto-cohésion.

Lorsque, à la préparation du gel aqueux selon l'invention, on introduit des alcools solubles dans l'eau et un
35 agent tensio-actif, on constate une volatilisation progressive et uniforme du parfum ou du désodorisant de la composition, se pour-

suivant pendant des durées prolongées. Parmi les alcools utilisables, on citera par exemple l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, l'hexylèneglycol, le glycérol, le 3-méthyl-3-méthoxybutanol et les alcools analogues. Ces alcools peuvent être utilisés isolément ou en mélange entre eux.

Pour introduire les alcools solubles dans l'eau dans le gel aqueux selon l'invention, on dispose de plusieurs modes opératoires ; ainsi, on peut dissoudre le parfum ou désodorisant dans la solution aqueuse de l'alcool et de l'agent tensio-actif, ajouter cette solution à la solution aqueuse de l'alcool polyvinyle acéto-acétylé puis ajouter la solution de l'agent réticulant ; on peut dissoudre le parfum ou désodorisant et l'agent tensio-actif dans l'eau contenant l'alcool hydrosoluble puis ajouter la solution aqueuse de l'alcool polyvinyle acéto-acétylé et finalement la solution aqueuse de l'agent réticulant ; on peut mélanger simultanément le parfum ou désodorisant, l'agent tensio-actif, l'alcool soluble dans l'eau, la solution aqueuse de l'alcool polyvinyle acéto-acétylé et la solution aqueuse de l'agent réticulant. Dans tous ces procédés, on peut obtenir un gel aqueux possédant une excellente transparence.

De préférence, la proportion de parfum ou de désodorisant représentera de 1 à 15 % du poids de la composition, la proportion de l'agent tensio-actif non ionique représentera de 0,2 à 20 % du poids de la composition, la proportion de l'agent tensio-actif anionique représentera de 0,1 à 5 % du poids de la composition et la proportion d'alcool hydrosoluble représentera de 2 à 40 % du poids de la composition. Aux proportions de parfum ou désodorisant inférieures à 1 % en poids, on ne parvient pas aux résultats pratiques recherchés ; aux proportions de parfum ou désodorisant supérieures à 15 % en poids, la volatilisation du parfum ou désodorisant n'est pas uniforme. Aux proportions d'agent tensio-actif non ionique inférieures à 0,2 % en poids ou aux proportions d'agent tensio-actif anionique inférieures à 0,1 % en poids, la composition est d'abord trouble parce qu'il est difficile de dissoudre le parfum dans l'eau mais ensuite, la

volatilité du parfum est mauvaise. Lorsque la proportion d'agent tensio-actif non ionique est supérieure à 20 % en poids ou lorsque la proportion d'agent tensio-actif anionique est supérieure à 5 % en poids, on constate une dégradation du parfum. Lorsque la proportion d'alcool hydrosoluble est inférieure à 2 % en poids, il n'y a pas volatilisation uniforme du parfum et lorsque la proportion de cet alcool est supérieure à 40 % en poids, le gel aqueux est trouble ou manque de résistance mécanique.

Le gel aqueux selon l'invention peut contenir des additifs usuels tels que des agents antiseptiques, des agents antimousses, des absorbeurs de la lumière ultra-violette ou des colorants lorsque c'est nécessaire.

On décrira maintenant le lubrifiant pour le travail des métaux selon l'invention et son mode d'utilisation.

Le composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau, en particulier l'alcool polyvinylique acéto-acétylé, et l'agent réticulant utilisés dans le lubrifiant selon l'invention ont été décrits ci-dessus. On utilise le composé à haut poids moléculaire et l'agent réticulant à l'état de solutions aqueuses à des concentrations respectives de 1 à 50 % en poids. La solution aqueuse du composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau, en particulier de l'alcool polyvinylique acéto-acétylé, peut contenir un lubrifiant solide tel que du graphite, du disulfure de tungstène, du disulfure de molybdène ou du fluorure de sodium lorsque c'est nécessaire.

Le mécanisme de gélification des solutions aqueuses a été décrit ci-dessus.

Pour la préparation et l'utilisation du lubrifiant pour le travail des métaux selon l'invention, il existe plusieurs modes opératoires possibles ; ainsi par exemple, on peut appliquer en revêtement sur une surface de la matière métallique à travailler ou sur un outil pour le travail des métaux, par exemple un mandrin ou un laminoir pour tôles d'acier, la solution aqueuse du composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau, en particulier de l'alcool polyvinylique acéto-acétylé, on applique ensuite sur la même surface la solution aqueuse de l'agent réticulant;

dans un autre mode opératoire, on applique la solution aqueuse de l'agent réticulant en revêtement sur la matière métallique et on applique ensuite en revêtement sur la même matière la solution aqueuse du composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau, en particulier de l'alcool polyvinylique acéto-acétylé ;

5 dans un autre mode opératoire, on applique en revêtement et on mélange sur la matière métallique la solution aqueuse du composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau et la solution aqueuse de l'agent réticulant.

10 On forme ainsi une pellicule de gel lubrifiant à la surface de l'outil de travail des métaux ou de la matière métallique à travailler, cette pellicule apportant les propriétés voulues de lubrification à la matière métallique.

15 Le lubrifiant selon l'invention possède les avantages suivants :

(1) On forme rapidement la pellicule de gel lubrifiant même à basse température parce que cette pellicule est formée par réaction chimique.

20 (2) La pellicule a une excellente résistance à l'eau.

(3) La pellicule a une excellente résistance au frottement parce que le composé à haut poids moléculaire est réticulé.

25 (4) La pellicule possède d'excellentes propriétés lubrifiantes.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

30 Les exemples 1 à 10 illustrent le procédé selon l'invention pour préparer le gel aqueux. Les exemples 11 à 25 illustrent le gel aqueux parfumé ou contenant un désodorisant selon l'invention et les exemples comparatifs 1 à 3 illustrent la préparation de gels parfumés ou désodorisants connus, les exemples

35 de préparation 1 à 6 illustrent la préparation des composants du lubrifiant pour le travail des métaux, les exemples 26 à 29 illustrent

Le mode d'utilisation du lubrifiant selon l'invention et Les exemples comparatifs 4 et 5 illustrent le mode d'utilisation d'un lubrifiant connu.

Exemple 1

5 A 90 parties d'une solution aqueuse à 10 % d'alcool polyvinylique acéto-acétylé au taux d'acéto-acétylation de 5,5 mol%, taux d'hydrolyse 99 mol%, degré de polymérisation 1 100, on ajoute 10 parties d'une solution aqueuse à 10 % de N-β-(amino-éthyl)-γ-aminopropyltriméthoxysilane et on agite le mélange à
10 température ambiante. En coulant le mélange dans un récipient de 100 mm x 100 mm x 25 mm, on obtient un gel aqueux possédant une excellente transparence.

Avant gélification, le mélange a un pH de 9,3 ; la durée de gélification est de 4 min. On laisse reposer le gel
15 aqueux à température ambiante pendant une semaine ; il a alors une pénétration de 3 mm (charge statique : 200 g/cm²). On maintient le gel dans un congélateur à une température de -20°C pendant 24 h puis on laisse décongeler à température ambiante. On ne constate pas de séparation de sérum. On maintient le gel à l'étuve à 78°C
20 pendant 24 h. Il n'y a pas de séparation de sérum.

Les résultats de ces essais sont rapportés dans le tableau I ci-après.

Les modes opératoires d'essais sont les suivants.

(1) Durée de gélification

25 C'est la durée écoulée entre le moment où on ajoute l'agent réticulant et le moment où la viscosité du mélange atteint 500 à 1 000 mPa.s, la mesure étant faite au viscosimètre Brookfield BL (le mélange ne peut plus être agité).

(2) Transparence

30 Le gel est observé à l'oeil nu. Le résultat de l'observation est exprimé par l'un des signes suivants :

- : transparent
- Δ : semi-transparent
- X : opaque

(3) Pénétration

C'est la profondeur de pénétration d'un mandrin de 4 mm de diamètre dans le gel aqueux ayant reposé pendant une semaine après addition de l'agent réticulant, sous une charge statique de 200 g/cm² sur le mandrin.

(4) Séparation de sérum, %

La séparation de sérum est exprimée par le poids d'eau qui se sépare de 100 g de gel qu'on conserve au repos dans un emballage fermé dans les conditions indiquées, par rapport au poids du gel initial (100 g).

Séparation de sérum à la congélation

On maintient le gel aqueux dans un congélateur à une température de -20°C pendant 24 h puis on dégèle à température ambiante.

15 Séparation de sérum à chaud

On maintient le gel aqueux à l'étuve à 70°C pendant 24 h.

Exemples 2 à 10

On répète l'opération de l'exemple 1 mais avec la solution aqueuse de composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau et la solution aqueuse d'agent réticulant ci-après, aux proportions indiquées dans le tableau I. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau I.

Les solutions aqueuses de composés à haut poids moléculaire acéto-acétylés solubles dans l'eau utilisées dans ces exemples sont les suivantes :

PVA modifié par AA : solution aqueuse de l'alcool polyvinylique acéto-acétylé de l'exemple 1

HEC modifié par AA : solution aqueuse à 2 % d'hydroxyéthylcellulose acéto-acétylée au taux d'acéto-acétylation de 4,1 mol%.

MC modifié par AA : solution aqueuse à 2 % de méthylcellulose acéto-acétylée au taux d'acéto-acétylation de 5,2 mol%.

35 CMC modifié par AA : solution aqueuse à 2 % de carboxyméthylcellulose acéto-acétylée au taux d'acéto-

acétylation de 3,8 mol%.

Amidon modifié par AA : solution aqueuse à 5 % d'amidon soluble acéto-acétylé au taux d'acéto-acétylation de 4,3 mol%.

- 5 Solutions aqueuses d'agent réticulant
- AEAPTMS : solution aqueuse à 10 % de N- β -(aminoéthyl)- γ -aminopropyl-triméthoxysilane.
- GX : solution aqueuse à 10 % de glyoxal.
- COHD : solution aqueuse à 5 % de carboxyhydrazide.
- 10 PPGGE : solution aqueuse à 10 % d'éther glycidique de polypropylèneglycol.
- MER : solution aqueuse à 10 % de résine de mélamine.
- TAT : solution aqueuse à 10 % de titanate de di-n-butoxy-bis-(triéthanolamine).
- 15 TLA : solution aqueuse à 10 % de lactate de titane.

TABLEAU I

Exemple n°	Composé à haut poids moléculaire		Agent réticulant		pH du mélange avant la gélification
	Type	Quantité, parties	Type	Quantité, parties	
1	PVA modifié par AA	90	AEPTMS	10	9,3
2	HEC modifié par AA	90	GX	10	5,0
3	MC modifié par AA	95	COHD	5	5,1
4	CMC modifié par AA	90	PPGGE	10	5,2
5	amidon modifié par AA	98	MER	2	7,2
6	PVA modifié par AA	90	TAT	10	5,1
7	HEC modifié par AA	90	TLA	10	5,2
8	MC modifié par AA	95	AEPTMS	5	8,1
9	CMC modifié par AA	90	GX	10	4,9
10	amidon modifié par AA	95	COHD	5	5,2

TABLEAU I (suite)

Exemple n°	Durée de gélification	Transparence	Pénétration, mm	Séparation de sérum à la congélation, %	Séparation de sérum à chaud, %
1	2 min	○	3	0	0
2	10 h	○	6	0	0
3	20 s	○	5	0,1	0
4	2 j	○	40	0	0
5	3 j	○	45	0,2	0
6	2 h	○	36	0	0
7	8 h	○	23	0	0
8	5 min	○	8	0	0
9	16 h	○	14	0	0
10	30 s	○	11	0,1	0

Exemple 11

A 60 parties d'une solution aqueuse à 10 % d'un alcool polyvinylique acéto-acétylé au taux d'acéto-acétylation de 5 mol%, taux d'hydrolyse 88 mol% et degré de polymérisation 1 000, on ajoute 4 parties d'un éther alkylrique de polyoxyéthylène (valeur HLB : 13,8), un agent tensio-actif non ionique, 2 parties de sel de sodium d'un sulfate d'un éther alkylrique de polyoxyéthylène, agent tensio-actif anionique, 6 parties d'acétate de benzyle, 10 parties d'une solution aqueuse à 10 % de glyoxal et 18 parties d'eau et on mélange uniformément. On laisse ensuite le mélange reposer pendant 5 h à température ambiante ; on obtient un gel aqueux contenant un parfum.

Exemple 12

On répète l'opération de l'exemple 11 mais on remplace les 10 parties de solution aqueuse à 10 % de glyoxal par 10 parties d'une solution aqueuse de dihydrazide de l'acide adipique à 4 % et on laisse reposer pendant 5 min à température ambiante ; on obtient un gel aqueux contenant un parfum.

Exemple 13

On répète l'opération de l'exemple 11 mais on remplace les 10 parties de solution aqueuse de glyoxal à 10 % par 10 parties d'une solution de polyéthylène imine à 10 % et on laisse reposer à température ambiante pendant 1 min ; on obtient un gel aqueux parfumé.

Exemple 14

On répète l'opération de l'exemple 11 mais on remplace les 10 parties de solution aqueuse de glyoxal à 10 % par 10 parties d'une solution aqueuse d'éther glycidylique de polyéthylèneglycol à 10 % et on laisse le mélange reposer à température ambiante pendant 3 j ; on obtient un gel aqueux parfumé.

Exemple 15

On répète l'opération de l'exemple 11 mais on remplace les 60 parties de la solution aqueuse d'alcool polyvinylique acéto-acétylé à 10 % par 90 parties d'une solution aqueuse à 2 % d'une hydroxyéthylcellulose acéto-acétylée au taux d'acéto-acétylation de 5,1 mol% et on laisse le mélange reposer à température ambiante

pendant 24 h ; on obtient un gel aqueux parfumé.

Exemple 16

On répète l'opération de l'exemple 12 mais on remplace les 60 parties de solution aqueuse à 10 % d'alcool poly-
5 vinylique acéto-acétylé par 90 parties d'une solution aqueuse à 2 % de méthylcellulose acéto-acétylée au taux d'acéto-acétylation de 4,4 mol% et on laisse le mélange reposer à température ambiante pendant 10 min ; on obtient un gel aqueux parfumé.

Exemple 17

10 On répète l'opération de l'exemple 13 mais on remplace les 60 parties de solution aqueuse à 10 % d'alcool poly- vinylique acéto-acétylé par 90 parties d'une solution aqueuse à 2 % de carboxyméthylcellulose acéto-acétylée au taux d'acéto-
15 acétylation de 3,6 mol% et on laisse reposer le mélange à tempé- rature ambiante pendant 2 min ; on obtient un gel aqueux parfumé.

Exemple 18

On répète l'opération de l'exemple 14 mais on remplace les 60 parties de solution aqueuse d'alcool polyvinylique acéto-acétylé à 10 % par 80 parties d'une solution aqueuse à 5 %
20 d'amidon soluble acéto-acétylé au taux d'acéto-acétylation de 4,1 mol% et on laisse le mélange reposer à température ambiante pendant 2 j ; on obtient un gel aqueux contenant un parfum.

Exemple comparatif 1

A 85,3 parties d'eau on ajoute 6 parties d'acétate
25 de benzyle, 2,5 parties de carrageenane, 0,2 partie de gomme de caroube, 4 parties d'un éther alkylique polyoxyéthyléné (valeur HLB : 13,8), un agent tensio-actif non ionique, et 2 parties de sel de sodium d'un sulfate d'éther alkylique polyoxyéthyléné, agent
30 tensio-actif anionique, et on chauffe le mélange à 70-80°C pendant 1 h afin d'obtenir une dispersion uniforme. On laisse ensuite la dispersion reposer à température ambiante pendant 1 h ; on obtient un gel aqueux contenant un parfum.

Sur les gels aqueux des exemples 11 à 18 et de l'exemple comparatif 1, on a apprécié la transparence et déterminé
35 la résistance à la chaleur, la résistance aux basses températures et la stabilité du parfum. Les résultats de ces essais sont rap- portés dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

	Transparence	Résistance à la chaleur	Résistance aux basses températures	Dégradation du parfum
Exemple 11	○	○	○	○
Exemple 12	○	○	○	○
Exemple 13	○	○	○	○
Exemple 14	○	○	○	○
Exemple 15	○	○	○	○
Exemple 16	○	○	○	○
Exemple 17	○	○	○	○
Exemple 18	△	○	○	○
Exemple comparatif 1	X	X	X	X

Modes opératoires d'essai(1) Transparence

Le gel aqueux est observé à l'oeil nu. Le résultat de l'observation est exprimé par l'un des signes suivants :

5

- : transparence uniforme
- Δ : semi-transparent, trouble
- X : opaque

(2) Résistance à la chaleur

On maintient le gel aqueux à 70°C pendant 24 h et on détermine la proportion % d'eau libérée. Le résultat est exprimé par l'un des signes suivants :

10

15

- : la quantité de sérum qui s'est séparée est inférieure à 1 %.
- Δ : la quantité de sérum qui s'est séparée va de 1 à 10 %.
- X : la quantité de sérum qui s'est séparée est supérieure à 10 %.

(3) Résistance à basse température

On maintient le gel aqueux à -20°C pendant 24 h puis à température ambiante pendant 24 h et on détermine la proportion % de sérum qui s'est séparée. On exprime le résultat par l'un des signes suivants :

20

25

- : la quantité de sérum qui s'est séparée est inférieure à 1 %.
- Δ : la quantité de sérum qui s'est séparée va de 1 à 10 %.
- X : la quantité de sérum qui s'est séparée est supérieure à 10 %.

(4) Stabilité du parfum

30

Cette stabilité est estimée par l'examen organoleptique. Le résultat est exprimé par l'un des signes suivants :

- : aucune dégradation du parfum
- Δ : légère dégradation du parfum
- X : dégradation du parfum

Exemple 19

A 8 parties d'une composition de parfum à odeur d'olive, on ajoute 5 parties d'éther polyoxyéthyléné du nonylphénol (valeur HLB : 14,5), un agent tensio-actif non ionique, et 7 parties
5 d'une solution aqueuse à 25 % de sel de sodium d'un sulfate d'un éther alkylphénylique polyoxyéthyléné, agent tensio-actif anionique, et on mélange uniformément. On ajoute ensuite dans l'ordre indiqué : 4 parties d'eau, 12 parties d'éthylèneglycol, 60 parties d'une solution aqueuse à 10 % d'un alcool polyvinylique acéto-acétylé au
10 taux d'acéto-acétylation de 5 mol%, taux d'hydrolyse 88 mol%, degré de polymérisation 1 000, et 4 parties d'une solution aqueuse d'hydrazide de l'acide adipique à 5 % ; on forme un mélange uniforme. On laisse reposer à température ambiante pendant 10 min ; on obtient un gel aqueux contenant un parfum.

15 Exemples 20 à 25

On répète l'opération de l'exemple 19 mais on utilise l'alcool polyvinylique acéto-acétylé, l'eau, un agent tensio-actif non ionique, un agent tensio-actif anionique, des alcools hydrosolubles et un agent réticulant tels qu'identifiés
20 dans le tableau III ci-après, aux proportions indiquées dans ce tableau ; on obtient dans tous les cas un gel aqueux contenant un parfum.

Exemple comparatif 2

On répète l'opération de l'exemple 19 mais on supprime l'agent tensio-actif anionique ; on obtient un gel aqueux
25 contenant un parfum.

Exemple comparatif 3

On répète l'opération de l'exemple 22 mais on supprime l'éthylèneglycol ; on obtient un gel aqueux contenant
30 un parfum.

Sur les gels aqueux parfumés des exemples précédents, on observe la transparence et on détermine la séparation de sérum, on observe l'état de surface et on estime la volatilité (intensité du parfum).

35 Les résultats de ces observations sont rapportés dans le tableau III ci-après.

Modes opératoires d'essai(1) Transparence

Le gel aqueux est observé à l'oeil nu. Le résultat de l'observation est exprimé par l'un des signes suivants :

- 5 ○ : transparent
 X : opaque.

(2) Séparation de sérum, %

On maintient le gel aqueux à -10°C pendant 24 h puis à 50°C pendant 24 h. On répète cinq fois ce cycle de congélation-décongélation et on détermine la quantité de sérum qui s'est séparée en pourcent.

10

(3) Etat de la surface

On observe à l'oeil nu la surface d'un gel aqueux qu'on a conservé à 20°C et 65 % d'humidité relative pendant 1 mois. On exprime le résultat de l'observation par la lettre S ou la lettre H, selon le résultat observé :

15

S : il ne s'est pas formé de pellicule à la surface du gel et la surface du gel est molle.

20

H : il s'est formé une pellicule à la surface du gel et la surface du gel est dure.

(4) Volatilité (intensité du parfum)

On maintient le gel aqueux à 20°C et 65 % d'humidité relative pendant 1 mois puis on apprécie l'intensité du parfum. On exprime le résultat de l'observation par l'un des signes suivants :

25

○ : le parfum de la composition s'est suffisamment conservé.

X : l'intensité du parfum a nettement diminué.

Les résultats rapportés dans le tableau III montrent que le gel aqueux selon l'invention a une excellente transparence, une excellente résistance à la séparation de sérum, un excellent état de surface avec une volatilité appropriée du parfum.

5 Pour le gel aqueux de l'exemple comparatif 2 (ce gel a été préparé comme celui de l'exemple 19 mais en supprimant l'agent tensio-actif anionique) la séparation de sérum est très faible mais la transparence est mauvaise. Pour le gel
10 aqueux de l'exemple comparatif 3 (préparé comme celui de l'exemple 22 mais en supprimant les alcools solubles dans l'eau), l'état de surface est dur et par conséquent, la volatilité du parfum est diminuée. Mais pour ce gel également, la séparation de sérum est très faible.

15 Exemple de préparation 1

Préparation d'une solution aqueuse de PVA modifié par AA.

On prépare une solution aqueuse à 10 % d'un alcool polyvinylique acéto-acétylé au taux d'acéto-acétylation de 5 mol%, taux d'hydrolyse 88 mol%, degré de polymérisation 1 000
20 (ci-après : solution de PVA de l'exemple de préparation 1).

Exemple de préparation 2

Préparation d'une solution aqueuse alcaline de PVA modifié par AA.

On règle le pH de la solution de PVA de l'exemple de préparation 1 à 9 par l'ammoniaque (ci-après : solution de PVA
25 de l'exemple de préparation 2).

Exemple de préparation 3

Préparation d'une solution aqueuse de PVA modifié par AA et contenant un lubrifiant solide.

30 A 100 parties de la solution de PVA de l'exemple de préparation 1, on ajoute 20 parties de graphite en poudre à une dimension de particule d'environ 100 µm et on agite le mélange ; on obtient une solution aqueuse de PVA modifié par AA et contenant un lubrifiant solide (ci-après : solution de PVA de l'exemple de préparation 3).

Exemple de préparation 4

Préparation d'un agent réticulant contenant un groupe aldéhyde.

On prépare une solution aqueuse à 10 % de glyoxal.

Exemple de préparation 5

5 Préparation d'un agent réticulant contenant un groupe hydrazino.

On prépare une solution aqueuse à 4 % d'hydrazide de l'acide adipique.

Exemple de préparation 6

10 Préparation d'un agent réticulant contenant un groupe hydrazino.

On prépare une solution aqueuse à 10 % de polyéthylène imine.

Exemple 26

On applique la solution de PVA de l'exemple de préparation 2 en revêtement à la surface d'un feuillard d'acier de 0,1 mm d'épaisseur puis on pulvérise par-dessus la solution aqueuse d'agent réticulant contenant un groupe aldéhyde préparée dans l'exemple de préparation 4 ; on obtient très rapidement, en 10 s environ, une pellicule de gel lubrifiant possédant une excellente résistance à l'eau. On lamine ensuite le feuillard d'acier à froid. L'adhérence de la pellicule de gel est excellente.

Exemple 27

On applique la solution de PVA de l'exemple de préparation 3 en revêtement à la surface d'un feuillard d'acier puis on pulvérise par-dessus la solution aqueuse d'agent réticulant contenant un groupe hydrazino ; on forme ainsi une pellicule de gel lubrifiant à température ambiante. On soumet immédiatement le feuillard d'acier à laminage à froid.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV ci-après.

30 Exemple 28

On applique en revêtement la solution aqueuse d'agent réticulant contenant un groupe amino à la surface d'un feuillard d'acier et on pulvérise par-dessus la solution de PVA de l'exemple de préparation 1 ; on forme ainsi une pellicule de gel lubrifiant à température ambiante. On soumet immédiatement le feuillard d'acier à laminage à froid.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV ci-après.

Exemples comparatifs 4 et 5

5 On applique en revêtement à la surface d'un feuillard d'acier d'une part un mélange de graphite et d'huile (exemple comparatif 4) et d'autre part un mélange de graphite et d'une émulsion d'un copolymère éthylène-acétate de vinyle (exemple comparatif 5).

10 On soumet immédiatement les feuillards d'acier à laminage à froid.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

	durée de formation de la pellicule	pouvoir lubrifiant	adhérence
15	Exemple 26	○	○
	Exemple 27	○	○
	Exemple 28	○	○
20	Exemple comparatif 4	△	X
	Exemple comparatif 5	○	○

(1) Durée de formation de la pellicule

○ : moins de 60 s
 25 △ : de 60 s à 5 min
 X : plus de 5 min

(2) Pouvoir lubrifiant

○ : la surface du feuillard n'est pas cuite
 △ : la surface du feuillard est légèrement cuite
 30 X : la surface du feuillard est cuite

(3) Adhérence

Après laminage du feuillard d'acier revêtu du lubrifiant, on observe si la pellicule s'est décollée ou non :

- : la pellicule n'est pas décollée
- Δ : la pellicule est légèrement décollée
- X : la pellicule est fortement décollée.

Exemple 29

- 5 On pulvérise un mélange de la solution de PVA de l'exemple de préparation 3 et de la solution aqueuse d'agent réticulant de l'exemple de préparation 6 sur un mandrin à haute température dans un laminoir à mandrin Mannesmann servant à la fabrication de tube sans soudure au cours du recuit.
- 10 Immédiatement, il y a gélification et formation d'une pellicule sèche et hydrofuge à la surface du mandrin.
- Lorsqu'on plonge le mandrin revêtu de la pellicule dans l'eau afin de le refroidir, la pellicule ne se décolle pas.
- 15 On pulvérise sur un autre mandrin la solution de PVA de l'exemple de préparation 3 puis la solution aqueuse d'agent réticulant de l'exemple de préparation 6. Il y a gélification immédiate à température ambiante avec formation à la surface du mandrin d'une pellicule hydrofuge.
- 20 L'utilisation du lubrifiant selon l'invention permet de diminuer l'usure du mandrin et de tourner uniformément le tube autour du mandrin. Par conséquent, la qualité du tube peut être améliorée et on peut obtenir un tube à faible épaisseur.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un gel aqueux, caractérisé en ce que l'on mélange un composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau, un agent réticulant et de l'eau, provoquant ainsi la réticulation du composé à haut poids moléculaire avec formation d'un gel aqueux.
- 5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau est choisi dans le groupe consistant en l'alcool polyvinylique acéto-acétylé, l'hydroxyéthylcellulose acéto-acétylée, l'hydroxypropylcellulose acéto-acétylé, la méthylcellulose acéto-acétylée, la carboxyméthylcellulose acéto-acétylée et l'amidon acéto-acétylé.
- 10
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réticulant est choisi dans le groupe formé par les composés contenant des groupes amino, les composés contenant des groupes aldéhydes, les composés contenant des groupes hydrazino, les composés contenant des groupes époxy, les composés contenant des groupes méthylol, les alcoolates métalliques et les chélates métalliques.
- 15
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le métal des alcoolates et chélates est choisi dans le groupe consistant en le titane, le zirconium et l'aluminium.
- 20
5. A titre de produits industriels nouveaux, les gels aqueux préparés par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.
- 25
6. Gel aqueux selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il contient en outre un parfum ou un désodorisant.
7. Gel selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il contient :
- 30
- de 2 à 50 % en poids d'un alcool polyvinylique acéto-acétylé,
 - de 0,01 à 10 % en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe formé par les composés contenant des groupes amino, les composés contenant des groupes aldéhydes, les composés contenant des groupes hydrazino et les composés contenant des groupes époxy, et
 - de 40 à 97,99 % en poids d'eau.
- 35

8. Gel selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il contient en outre un agent tensio-actif non ionique, un agent tensio-actif anionique, et un ou plusieurs alcools solubles dans l'eau.
- 5 9. Gel selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il contient (a) 20 à 96,7 % en poids d'un gel aqueux préparé à partir d'un mélange de 2 à 15 % en poids d'un composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau, 0,01 à 3 % en poids d'au moins un composé choisi parmi les composés contenant
10 des groupes aldéhydes, les composés contenant des groupes hydrazino, les composés contenant des groupes amino et les composés contenant des groupes époxy et 82 à 97,99 % en poids d'eau, (b) 1 à 15 % en poids d'un parfum, (c) 0,2 à 20 % en poids d'un agent tensio-actif non ionique, (d) 0,1 à 5 % en poids d'un agent tensio-actif anio-
15 nique et (e) 2 à 40 % en poids d'alcools solubles dans l'eau.
10. Gel selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend (A) une solution aqueuse d'un composé à haut poids moléculaire acéto-acétylé soluble dans l'eau, et (B) une solution aqueuse d'au moins un composé choisi dans le groupe formé
20 par les composés contenant des groupes aldéhydes, les composés contenant des groupes hydrazino et les composés contenant des groupes amino.
11. Gel selon la revendication 10, caractérisé en ce que le composant (A) contient en outre un lubrifiant solide.
- 25 12. Procédé pour l'utilisation du gel selon la revendication 10 ou 11 comme lubrifiant, caractérisé en ce que l'on applique en revêtement à la surface d'un support métallique à lubrifier le composant (A) puis, sur le revêtement du composant (A), un revêtement du composant (B).
- 30 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le support métallique est un outil pour le travail des métaux ou une matière métallique à travailler.
14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on applique en revêtement sur le support métallique un
35 mélange du composant (A) et du composant (B).